

PATTERNED CARBON NANOTUBE FILMS

Publication number: JP2003500324 (T)

Publication date: 2003-01-07

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: C01B31/02; D01F9/127; G03F7/40; C01B31/00; D01F9/12; G03F7/40; (IPC1-7): C01B31/02

- European: C01B31/02B; D01F9/127; G03F7/40; Y01N4/00; Y01N6/00

Application number: JP20000621279T 20000525

Priority number(s): AU1999PQ00649 19990528; WO2000AU00549 20000525

Also published as:

WO0073203 (A1)

US6811957 (B1)

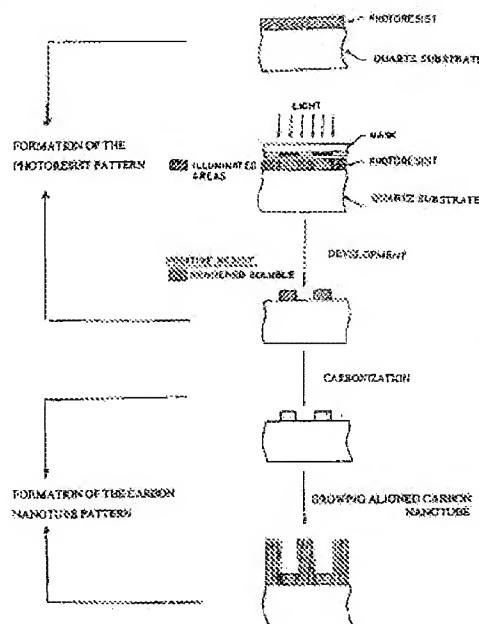
EP1200341 (A1)

EP1200341 (A4)

Abstract not available for JP 2003500324 (T)

Abstract of corresponding document: WO 0073203 (A1)

This invention relates to a process for preparing a patterned layer of aligned carbon nanotubes on a substrate including: applying a photoresist layer to at least a portion of a surface of a substrate capable of supporting nanotube growth, masking a region of said photoresist layer to provide a masked portion and an unmasked portion, subjecting said unmasked portion to electromagnetic radiation of a wavelength and intensity sufficient to transform the unmasked portion while leaving the masked portion substantially untransformed, said transformed portion exhibiting solubility characteristics different to said untransformed portion, developing said photoresist layer by contacting with a solvent for a time and under conditions sufficient to dissolve one of said transformed and untransformed portions of the photoresist, leaving the other portion attached to said substrate, synthesising a layer of aligned carbon nanotubes on regions of said substrate to which said remaining photoresist portion is not attached to provide a patterned layer of aligned carbon nanotubes on said substrate.



SCHEMATIC DIAGRAM OF THE PATTERNED ALIGNED CARBON NANOTUBES BY THE PHOTOLITHOGRAPHIC PROCESS

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に配列したカーボンナノチューブのパターン化層を製造する方法において、

ナノチューブの成長を支持することができる基体表面の少なくとも一部分にホトレジスト層を適用し、

前記ホトレジスト層の領域をマスクして、マスクされた部分とマスクされていない部分とを与え、

前記マスクされていない部分を、その部分を変質するのに十分な波長及び強度の電磁波に当て、一方前記マスクされた部分を実質的に変質されていない状態のままにし、前記変質した部分が前記非変質部分とは異なった溶解度特性を示し、

前記ホトレジストの前記変質部分及び非変質部分の一方を溶解し、他方の部分を前記基体に付着したままにしておくのに十分な時間及び条件下で溶媒と接触させることにより前記ホトレジスト層を現像し、

前記残留ホトレジスト部分が付着していない前記基体領域上で配列カーボンナノチューブの層を合成し、前記基体上にパターン化した配列カーボンナノチューブ層を与える、

工程を有するカーボンナノチューブ層の製造方法。

【請求項2】 ホトレジスト層が、DNQ系ホトレジスト、オザテク(Ozatec)PK14（ヘキスト社からのもの）、及び同様なエポキシ樹脂、ポリアニリン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、及びポリジエンからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ホトレジスト層がクレゾールノボラック樹脂である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 基体が、石英ガラス、メサポーラスシリカ、シリコン水、ナノポーラスアルミナ、セラミック板、黒鉛、及び雲母からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 基体が石英ガラス又はシリコン水である、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 基体が、用いた条件下でカーボンナノチューブの成長を支持

することができる材料の被覆を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 被覆が、伝導性又は半導体の性質を有する金属、金属合金、又はそれらの化合物からなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 被覆が、Au、Pt、Cu、Cr、Ni、Fe、Co、及びPdからなる群から選択された金属である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 被覆が、酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、又は硼化物からなる群から選択された金属化合物又は金属合金化合物である、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 被覆が、インジウム錫酸化物(ITO)、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及びMgOからなる群から選択された金属酸化物である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 被覆が、砒化ガリウム、砒化アルミニウム、硫化アルミニウム、及び硫化ガリウムからなる群から選択された半導体材料からなる、請求項7に記載の方法。

【請求項12】 電磁波がUV線である、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 溶媒が塩基であり、ホトレジスト層の変質部分が溶解される、請求項3に記載の方法。

【請求項14】 塩基が、アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、又は他の有機塩基からなる群から選択される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 溶媒が、ホトレジスト層の非変質部分を溶解する、請求項3に記載の方法。

【請求項16】 溶媒が、エチレングリコール、ブタジオール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、及び同様な溶媒からなる群から選択される、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 配列カーボンナノチューブが、ナノチューブ形成のための適当な触媒の存在下で炭素含有材料の熱分解により合成される、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 炭素含有材料が、アルカン、アルケン、アルキン、又は芳

香族炭化水素、及びそれらの誘導体、遷移金属の有機金属化合物、及び他の適当な気化可能な金属錯体から選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 炭素含有材料が、メタン、アセチレン、及びベンゼンから選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 有機金属化合物が、遷移金属フタロシアニンである、請求項18に記載の方法。

【請求項21】 有機金属化合物が、メタロセンである、請求項18に記載の方法。

【請求項22】 触媒が遷移金属である、請求項17に記載の方法。

【請求項23】 遷移金属が、適当な酸化状態の、Fe、Co、Al、Ni、Mn、Pd、Cr、又はそれらの合金からなる群から選択される、請求項22に記載の方法。

【請求項24】 触媒が炭素含有材料中に配合される、請求項17に記載の方法。

【請求項25】 触媒が、Fe(II)フタロシアニン、Ni(II)フタロシアニン、及びフェロセンからなる群から選択される、請求項24に記載の方法。

【請求項26】 更に付加的触媒源を用いる、請求項24に記載の方法。

【請求項27】 更に付加的炭素含有材料源を用いる、請求項24に記載の方法。

【請求項28】 熱分解を、500℃～1100℃で行う、請求項17に記載の方法。

【請求項29】 配列したカーボンナノチューブを基体から分離する工程を更に有する、請求項1に記載の方法。

【請求項30】 分離が、残留ホトレジスト層を溶解することにより行われる、請求項29に記載の方法。

【請求項31】 基体が石英ガラスであり、分離が試料をフッ化水素酸水溶液(10～40%w/w)中に浸漬することにより行われる、請求項29に記載の方法。

【請求項32】 溶解が、パターン化カーボンナノチューブ層を別の基体へ

移すことを含む、請求項29に記載の方法。

【請求項33】 別の基体が、カーボンナノチューブの成長を支持することができる別の基体、金属、金属酸化物、半導体材料、又は重合体からなる群から選択される、請求項32に記載の方法。

【請求項34】 重合体が、接着剤被覆重合体、共役（伝導性）重合体、温度／圧力感応性重合体、生物活性重合体、及び工学用樹脂からなる群から選択される、請求項33に記載の方法。

【請求項35】 接着剤被覆重合体が、セルローステープである、請求項34に記載の方法。

【請求項36】 請求項1に従って製造されたパターン化カーボンナノチューブフィルム。

【請求項37】 請求項1に従って製造されたパターン化カーボンナノチューブフィルムを有する装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ材料及びそれらの製造方法に関する。特に、本発明は、パターン化配列カーボンナノチューブフィルム及びホトレジスト材料の使用を含むそれらの製造方法に関する。本発明は、電界エミッタ、人工的アクチュエーター、化学的センサー、ガス貯蔵器、分子濾過膜、エネルギー吸収材料、分子トランジスタ、及び他の光電子装置を含めた多くの分野で実際に利用するためにそのような材料から装置を製造することにも関する。

【0002】

カーボンナノチューブは、通常数十オングストローム程度の直径及び数ミクロンまでの長さを有する。これらの長いナノチューブは、それらチューブの両端が通常五角形を有するフラーレン状構造体により封鎖された同心状に配列した炭素六方晶形からなる。それらは、それらの直径及び壁中の黒鉛状環の配列の螺旋状態により半導体又は金属のような挙動をし、異なったカーボンナノチューブが一緒になって、興味のある電氣的、磁氣的、非線形光学的、熱的、及び機械的性質を有する分子線の形成を可能にする。これらの異常な性質は、材料科学及びナノテクノロジーでカーボンナノチューブの潜在的用途を拡大するに至っている。実際、カーボンナノチューブは、パネル表示装置で電界エミッタ、単分子トランジスタ、走査顕微鏡検針先端、ガス及び電気化学的エネルギー貯蔵器、触媒及び蛋白質/DNA支持体、分子濾過膜、及びエネルギー吸収材料のための新規な材料として提案されてきている〔例えば、M. ドレッセルハウス(Dresselhaus)その他、Phys. World, January, 33, (1998)；P. M. アジャヤン(Ajayan)及びT. W. エベセン(Ebbesen)、Rep. Prog. Phys., 60, 1027, (1997)；R. ダガニ(Dagani)、C&E News, January 11, 31, (1999)参照〕。

【0003】

上記用途の殆どにとって、個々のナノチューブの性質を容易に検定することができ、それらを効果的に装置中へ組み込むことができるように、配列したカーボンナノチューブを製造することが極めて望ましい。アーク放電〔イイジマ(Iijima) S.、Nature 354, 56-58, (1991)；エベセン、T. W. 及びエジアン(Aegean

〕P. M. 、Nature 358, 220-222, (1992)〕及び触媒熱分解〔例えば、エンド(End)M. その他、J. Pays. Chum. Solids 54, 1841-1848, (1994)；イワノフ(Ivanov)V. その他、Chum. Pays. Let. 223, 329-335, (1994)参照〕のような一般的技術の殆どにより合成されるカーボンナノチューブは、屢々無作為的に纏れた状態で存在する〔例えば、T. W. エベセン及びP. M. アジャヤン、Nature 358, 220, (1992)参照〕。しかし、配列したカーボンナノチューブは、最近、後合成操作〔例えば、エジアンP. M. その他、Science 265, 1212-1214, (1994)；ド・ヘール(De Heer)W. A. その他、Science 268, 845-847, (1995)参照〕によるか、又は合成誘導配列〔例えば、W. Z. リ(Li)、Science 274, 1701, (1996)；チェ(Che)G. 、Nature 393, 346, (1998)；Z. G. レン(Ren)その他、Science 282, 1105, (1998)；C. N. ラオ(Rao)その他、J.C.S., Chem. Commun., 1525, (1998)参照〕により製造されてきている。

【0004】

配列カーボンナノチューブのパターン形成について報告されている技術の数は非常に僅かであり〔S. ファン(Fan)、M. G. チャプリン(Chapline)、N. R. フランクリン(Franklin)、T. W. トンブラー(Tombler)、A. M. キャッセル(Cassell)、及びH. ダイ(Dai)、Science 283, 512, (1999)；S. フアング(Huang)、L. ダイ(Dai)及びA. W. H. マウ(Mau)、J. Phys, Chem., 103, issue21, 4223-4227〕、ナノチューブパターンの達成可能な解像度は、これらの場合でせいぜい数 μm であった。

【0005】

今度、サブミクロンの大きさまでの解像度を有する垂直に配列したカーボンナノチューブのパターン形成を、新規なホトリトグラフ法を用いて達成することができると判明した。

【0006】

第一の態様によれば、本発明は、基体上に配列したカーボンナノチューブのパターン化層を製造する方法において、

ナノチューブの成長を支持することができる基体表面の少なくとも一部分にホトレジスト層を適用し、

前記ホトレジスト層の領域をマスクして、マスクされた部分とマスクされていない部分とを与え、

前記マスクされていない部分を、その部分を変質するのに十分な波長及び強度の電磁波に当て、一方前記マスクされた部分を実質的に変質されていない状態のままにし、前記変質した部分が前記非変質部分とは異なった溶解度特性を示し、

前記ホトレジストの前記変質部分及び非変質部分の一方を溶解し、他方の部分を前記基体に付着したままにしておくのに十分な時間及び条件下で溶媒と接触させることにより前記ホトレジスト層を現像し、

前記残留ホトレジスト部分が付着していない前記基体領域上で配列カーボンナノチューブの層を合成し、前記基体上にパターン化した配列カーボンナノチューブの層を与える、

工程を有するカーボンナノチューブ層の製造方法を与える。

【0007】

このホトリトグラフパターン化法は、新規な接触プリント移動法と一緒にして、ミクロン～サブミクロンの解像度で種々の基体上に配列カーボンナノチューブのパターン形成を行うことができることが見出された。この技術は、従来法で記述されている方法によっては達成することができなかった配列カーボンナノチューブのパターン形成への経路を与える。本発明による方法は、実施し易く、制御可能な幾何学性を有するパターン化配列カーボンナノチューブへの簡易な経路を与える。

【0008】

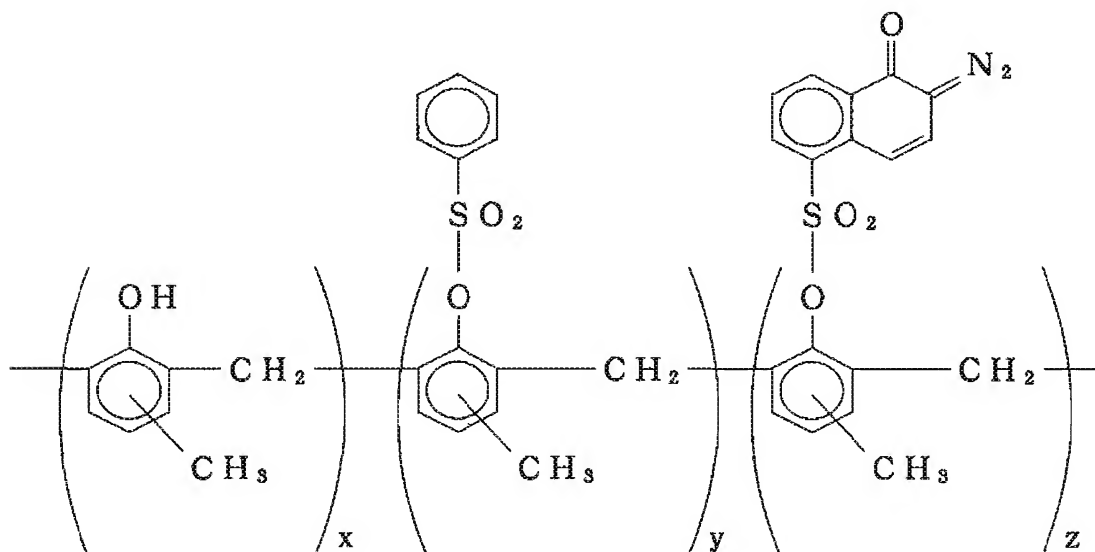
用語「ホトレジスト」とは、その最も広い意味で、電磁波への露出で重合又は他の変質を起こすことができるどのような有機材料でも指すものとしてここでは用いられており、例えば、照射によりその溶解度特性が非照射材料に対して変化する。そのような光感応性材料の例には、ジアゾナフトキノン（DNQ）系ホトレジスト、例えば、クレゾールノボラック樹脂〔シプレイ(Shipley)からのもの〕、オザテク(Ozatec)PK14〔ヘキスト(Hoechst)からのもの〕及び就中、エポキシ樹脂、ポリアニリン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、及びポリジエンを含めた他の可能な重合体が含まれるが、それらに限定されるものでは

ない。

【0009】

電磁波に露出した後の変質の機構は、上に記載したクレゾールノボラック樹脂に関連して下に例示する。その構造は次の通りである：

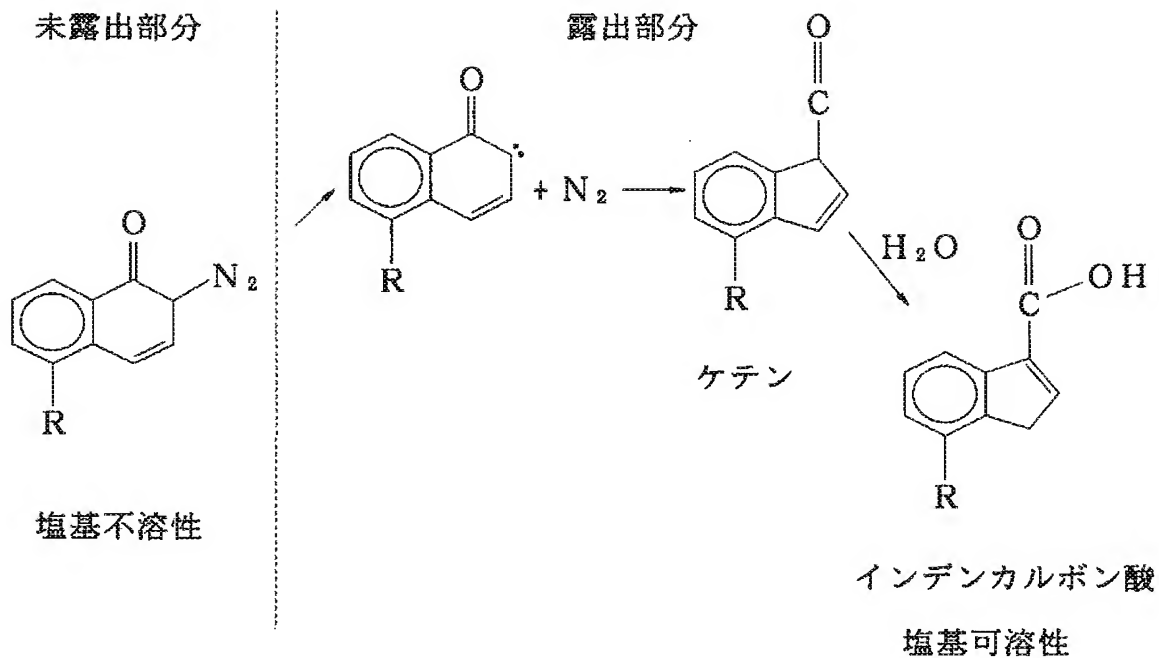
【0010】



【0011】

UV光で照射した後に起きる反応を、下の方式1に図式的に例示する：

【0012】



方式1

【0013】

図から分かるように、塩基不溶解性樹脂が、光に照射した後、塩基可溶性物質に変質する。

【0014】

ホトレジスト層を適用する基体は、ナノチューブ成長のために用いられる熱分解又はCVD（化学蒸着）条件に耐えることができ、配列カーボンナノチューブの成長を支持することができるどのような基体でもよい。適当な基体の例には、適用される合成温度に従って十分な熱安定性を与える全ての種類のガラス、例えば、石英ガラスの外、アルミナ、黒鉛、雲母、メサポーラス(mesaporous)シリカ、シリコン水(silicon water)、ナノポーラス(nanoporous)アルミナ、又はセラミック板が含まれる。基体は、ガラス、特に石英ガラス又はシリコン水であるのが好ましい。基体は、用いた条件下でカーボンナノチューブの成長を支持することができる材料の被覆を持ってもよい。被覆はどのような金属、金属酸化物、金属合金、又はそれらの化合物でもよく、それらは伝導性をもつか、又は半導体でもよい。適当な材料の例には、Au、Pt、Cu、Cr、Ni、Fe、Co

、及びPdが含まれる。適当な化合物の例は、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属硫化物、及び金属硼化物である。適当な金属酸化物の例には、インジウム錫酸化物（ITO）、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及びMgOが含まれる。半導体材料の例には、砒化ガリウム、砒化アルミニウム、硫化アルミニウム、及び硫化ガリウムが含まれる。

【0015】

配列カーボンナノチューブのパターン化は、ナノチューブの成長を支持することができない領域を基体上に生じさせることにより達成される。パターンは、ホトレジスト層に適当なマスクを適用し、ホトレジスト層の一部分を電磁波に露出することができるようにし、残りのホトレジスト層をそのような電磁波から実質的に遮蔽することにより基体上に形成される。露出及び非露出ホトレジストの溶解度特性に依存し、後で合成される配列カーボンナノチューブ層のパターン化は、マスクがポジであるか又はネガであるかにより決定される。

【0016】

一つの適当なマスクは、金属マイクロパターンの薄層を被覆した石英板であり、この場合薄い金属層で覆われた領域は光照射ビームに対し不透明であり、一方覆われていない領域は透明である。ホトマスクは、物理的プレスによりホトレジスト層に適用することができる。

【0017】

ホトレジスト層にマスクを適用した後、ホトレジスト被覆基体を電磁波にかけてホトレジストの露出領域を変質させる。ホトレジストにより受けた変質は、ホトレジストの性質及び特性に依存する。従って、その変質は、ホトレジスト材料の重合、酸化、又は他の化学的変質を表していてもよい。その変質は露出された領域に特定のものであるべきであり、露出していないホトレジストに対し溶解度特性が変化する結果を与え、露出した又は露出していないホトレジストの選択的可溶化を可能にするのに十分な永続性を持つべきである。

【0018】

露出ホトレジストを照射するのに用いる電磁波は、用いるホトレジスト材料の性質に依存するが、殆どの用途の場合、電磁波はUV線である。

【0019】

次に、希望のパターンへの配列カーボンナノチューブの成長を後で支持するためのホトレジスト層部分を溶解することができる溶媒と接触することにより、ホトレジストを現像する。これは、露出した（変質した）領域又は未露出（未変質）領域である。溶媒との接触は、ホトレジストの溶解しない領域が基体に付着したままになっているようなものにすべきである。

【0020】

用いた溶媒の性質は、用いたホトレジストの種類及び電磁波への照射で受ける変質の特性に依存する。クレゾールノボラック樹脂（塩基不溶性）の場合には、UV線への露出は、塩基に可溶性のカルボン酸部分を生ずる。従って、ホトレジストの露出領域は、アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、又は他の有機塩基のような適当な塩基の水溶液を用いて溶解することができる。別法として、エチレングリコール、ブタンジオール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、及び同様な溶媒のような、ホトレジストの未照射領域の溶解する溶媒を選択してもよい。他のホトレジストを用いて、一方で水、エタノール、メタノール、アセトン等のような極性溶媒と、他方のベンゼン、トルエン等のような非極性溶媒との間で適当な溶媒の選択を行うこともできる。当業者は、ホトレジストの希望の領域を溶解するのに適当な溶媒を選択することは容易にできるであろう。

【0021】

この方法の次の工程は、ホトレジストを溶解した基体領域上に配列カーボンナノチューブの層を合成することを含んでいる。これは、垂直に配列したカーボンナノチューブを合成する適当な方法を用いて達成することができる。配列カーボンナノチューブは、ナノチューブ形成のための適当な触媒の存在下で炭素含有材料を熱分解することにより製造するのが好ましい。

【0022】

炭素含有材料は、適当な触媒の存在下で熱分解にかけた時、カーボンナノチューブを形成することができるどのような炭素含有化合物又は物質でもよい。適当

な炭素含有材料の例には、アルカン、アルケン、アルキン、又は芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、例えば、メタン、アセチレン、ベンゼン、遷移金属の有機金属化合物、例えば、Fe (II) フタロシアニンのような遷移金属フタロシアニン、フェロセンのようなメタロセン、及びニッケルジシクロペンタジエン、及び他の適当な蒸発可能な金属錯体が含まれる。

【0023】

触媒は、熱分解条件下で炭素含有材料の配列カーボンナノチューブへの転化に対し触媒作用を与えるのに適切などのような化合物、元素、又は物質でもよい。触媒は、適当な酸化状態の、Fe、Co、Al、Ni、Mn、Pd、Crのような遷移金属、又はそれらの合金でもよい。

【0024】

触媒は基体中に配合してもよく、或は炭素含有材料中に含有させてもよい。遷移金属触媒を含有する炭素含有材料の例は、Fe (II) フタロシアニン、Ni (II) フタロシアニン、及びフェロセンである。触媒及び炭素含有材料が同じ材料中に含有されている場合、付加的触媒又は付加的炭素含有材料の原料を与えることが必要になることがある。例えば、フェロセンを触媒及び炭素源として用いた場合、必要なナノチューブの成長を行わせるためには、エチレンのような付加的炭素材料を与えることが必要である。

【0025】

用いる熱分解条件は、用いる炭素含有材料の種類及び触媒の種類の外、必要なナノチューブの長さ及び密度に依存する。これに関し、異なった特性を有するナノチューブを得るためには、温度、時間、圧力、又は熱分解反応器を通る流量のような熱分解条件を変化させることができる。

【0026】

例えば、高い温度で熱分解を行うと、低い温度で製造したものと比較して異なった基礎末端構造を有するナノチューブを生ずることがある。熱分解は500℃～1100℃の温度範囲で一般に行われる。同様に、流動型熱分解反応器を通る流量を低下すると、ナノチューブの充填密度を小さくする結果になり、逆にすれば逆の結果になるであろう。当業者は、希望の特性を有するナノチューブを得る

ために熱分解条件を選択及び調節することができるであろう。

【0027】

基体上にパターン配列として配列カーボンナノチューブの層を合成した後、基体上に残留するホトレジスト材料をカーボンナノチューブから解離する。これは、残留ホトレジストを溶解することができる溶媒を用いて達成する。別法として、パターンしたカーボンナノチューブ層を別の基体へ移すことにより基体からカーボンナノチューブを分離することができる。この別の基体は、カーボンナノチューブの成長を支持することができる別の基体でもよく、或は金属、金属酸化物、半導体材料、又は重合体でもよい。適当な重合体の例には、セルローステープのような接着剤被覆重合体、共役（伝導性）重合体、温度／圧力感応性重合体、生物活性重合体、及び工学用樹脂が含まれる。

【0028】

配列カーボンナノチューブのパターンした層を、カーボンナノチューブの成長を支持することができる別の基体へ移した場合、そのナノチューブ被覆基体を配列カーボンナノチューブの成長を促進する条件にかけることにより、ヘテロ構造のナノチューブフィルムを形成することができる。ナノチューブ形成の条件は、付加されるナノチューブの長さが、最初のパターン化層を構成するナノチューブの長さとは異なるように制御又は調節してもよい。この第二層のナノチューブは、最初のパターン化層により定められた空間中に成長する傾向がある。更に、最初のパターン化層の上に幾らかの付加的ナノチューブの成長が行われるように条件を調節することもできる。

【0029】

石英板の上のナノチューブパターンは、その試料をフッ化水素酸水溶液（10～40% w/w）中に適当な時間浸漬することによりパターンの一体性を維持しながら、基体から分離することもできる。

【0030】

或る用途に対しては、パターン化カーボンナノチューブフィルムを、金属、金属酸化物、半導体材料、又は重合体のような他の材料の層を含む多層構造体へ組み込むことができる。

【0031】

本発明に従って製造されたパターン化カーボンナノチューブフィルム及びそれらのパターン化フィルムを有する装置は、本発明の更に別な態様を表す。

【0032】

本発明の方法のいずれかに従って製造されたパターン化フィルム及び装置、それらの多層フィルムで被覆されるか又はそれらを含む材料は、本発明の更に別の態様を表す。

【0033】

上の記載から明らかなように、本発明は、多くの種類のパターン化フィルム及び構造体の製造を可能にする。本発明の方法及び形成されたパターン化構造体は、次の用途で利用することができる：

- 1) 電子エミッタ
- 2) 電界放出トランジスタ
- 3) 光電池及び領域特性を有する発光ダイオードのための電極
- 4) オプトエレクトロニック素子
- 5) ビスマスアクチュエーター
- 7) 領域特性を有する化学的及び生物学的センサー
- 8) ガス貯蔵器
- 9) 分子濾過膜
- 10) 領域特性エネルギー吸収材料。

【0034】

本発明を、次に本発明の幾つかの好ましい態様を例示する図面及び次の実施例を参照して記述する。しかし、次の記述の詳細な点は前に記述した本発明の一般性にとって代わるものではないことを理解すべきである。

【0035】

(実施例)

例1

配列カーボンナノチューブの製造

石英ガラス管及び独立温度制御器を具えた二重炉からなる流動反応器中で石英

板を用いて800～1100℃でAr/H₂の中で鉄(II)フタロシアニンを熱分解することにより、配列カーボンナノチューブを製造した(図1)。図2aは、カーボンナノチューブの典型的な走査電子顕微鏡(SEM、XL-30FEG SEM、フィリップス、5KV)の像を示し、合成したままのナノチューブが、基体表面に対し殆ど垂直に配列していることを示している。配列ナノチューブは、約25μmのかなり均一な管の長さを持って密に充填されている。しかし、配列ナノチューブの長さは、実験条件(熱分解時間、流量)を変化させることにより、制御可能なやり方で広い範囲(数μm～数十μm)に互って変化させることができる。約40同心カーボン殻及び約40nmの外径を有する充分黒鉛化した構造体が、個々のナノチューブの高解像度透過電子顕微鏡(HR-TEM、CM30、フィリップス、300KV)の像で例示されている(図2b)。

【0036】

例2

ホトレジストパターン化石英ガラス板の製造

この例では、ポジホトレジストとしてクレゾールノボラック樹脂を用いた。UVに露出した領域中に形成されたホトレジストのインデンカルボン酸誘導体は塩基可溶性であるのに対し、未照射ホトレジストは同じ条件下で不溶性のままであった。パターン形成に含まれる工程は、図3に模式的に示されている。100mlの酢酸エトキシエチル中に30gのナフトキノンジアジド・クレゾールノボラック樹脂を溶解することにより、ホトレジスト溶液を調製した。石英ガラス板にホトレジスト溶液を回転被覆することによりホトレジスト被覆を形成し、それを80℃の炉中で10分間加熱した。得られた乾燥ホトレジスト層(厚さ0.2μm)を、次に111cmのランプ・試料距離でホトマスクを通してEIMAC、VARIAN R150-8に30秒間露出した。次にホトレジストを1%の水酸化ナトリウム溶液中で8秒間現像した。蒸留水で濯いだ後、ホトレジストパターン化石英板を更に80℃で10分間加熱した。

【0037】

例3

配列ナノチューブパターンの製造

例2で製造したホトレジストパターン化石英板を、例1に記載した方法に従い配列ナノチューブを成長させるために用いた。このようにして製造した配列ナノチューブパターンを図4に示す。そのナノチューブパターンは、ホトマスク構造体に近似した複製を示していた。図4から分かるように、サブミクロンの大きさの配列ナノチューブ束が明白に認められる。

【0038】

本明細書及び特許請求の範囲全体に互って、文脈が別に要求していない限り、用語「有する」及び「含む」及び「有している」のような異なる表現は、述べた一つの全体又は工程、又は複数の全体又は工程の群を包含することを意味し、他の全体又は工程又は複数の全体又は工程の群を排除するものではないことを理解すべきである。

【0039】

当業者は、ここに記載した発明が、特別に説明したもの以外の変更及び修正を受け得るものであることが分かるであろう。本発明は、そのような変更及び修正を全て含むものであることを理解すべきである。本発明には、本明細書で言及或は指示した工程、特徴、組成物、及び化合物を個々に又は集合的にそれらの全てが含まれ、それら工程又は特徴の二つ以上の全ての組合せが含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

配列カーボンナノチューブを製造するのに適した熱分解流動反応器の概略図である。

【図2】

図2において、図2aは、石英ガラス基体上の配列カーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真であり、図2bは、個々のカーボンナノチューブの高解像力透過電子顕微鏡写真である。

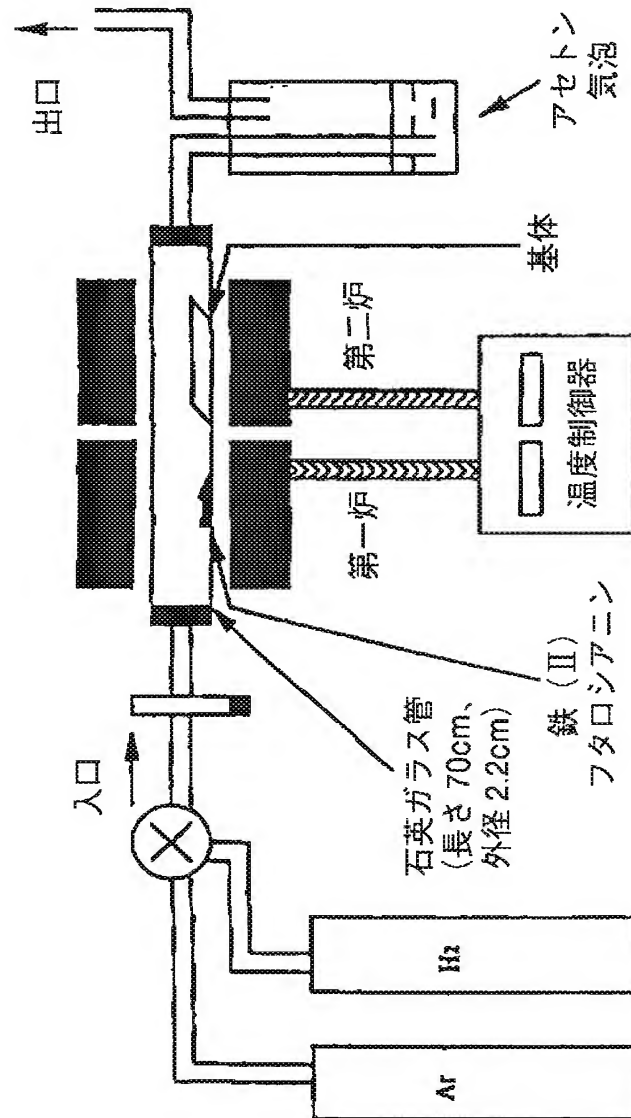
【図3】

本発明の態様による配列カーボンナノチューブのパターン化層を製造するのに含まれる工程を示す模式的工程図である。

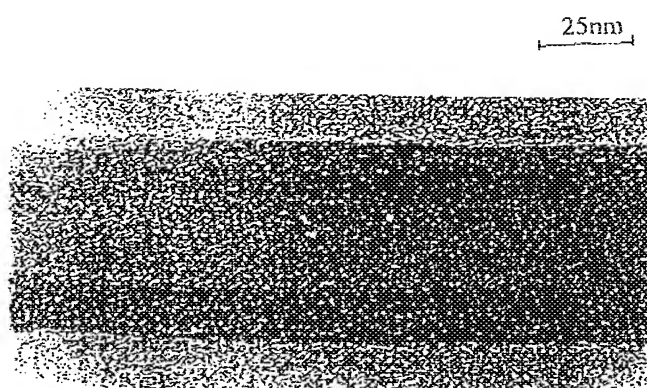
【図4】

配列カーボンナノチューブのパターン化層の走査電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



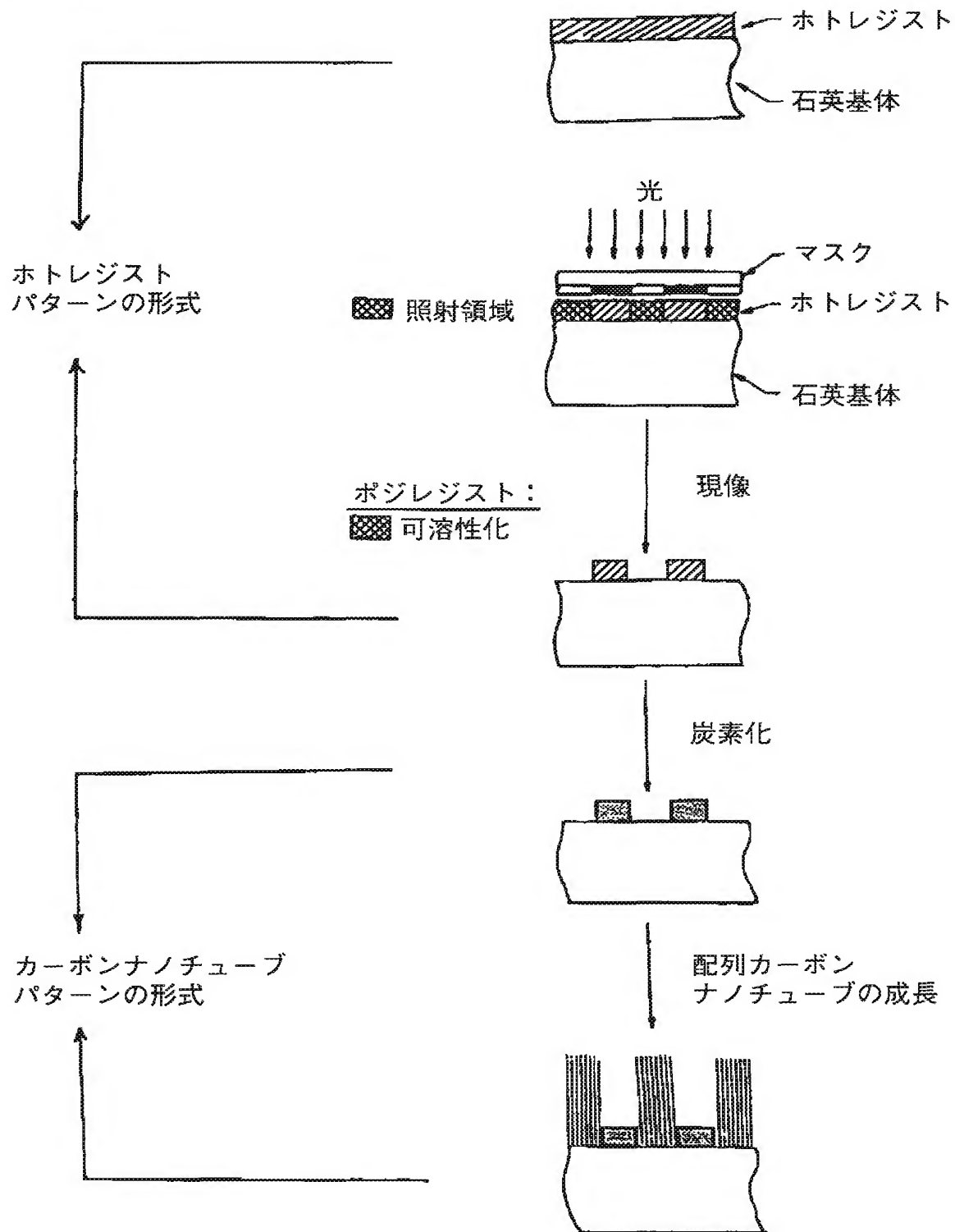
(b)



(a)

FIGURE 2

【図3】



ホトリトグラフ法によるパターン化配列
カーボンナノチューブの模式的製造工程図

【図4】

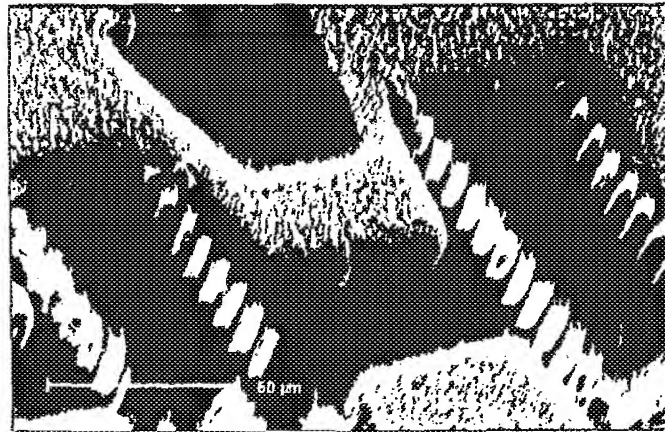
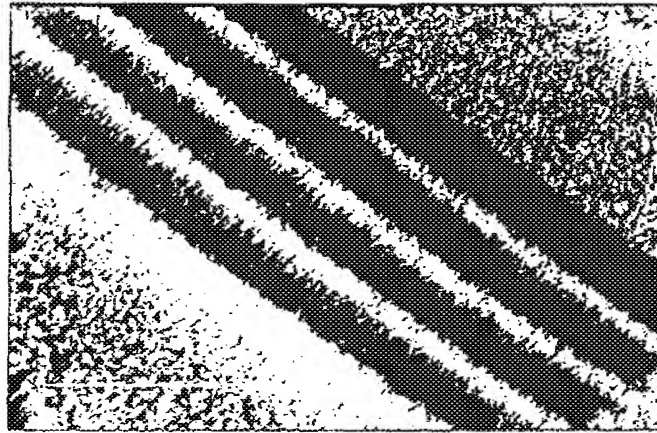



FIGURE 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU00/00549		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
Int. Cl. ⁷ : C01B 31/02, D01F 9/12, 9/127				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: AS ABOVE				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPAT & JAPIO [Search terms: carbon nanotube, pattern(ed)]				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
P,X	US 5973444A (XU et al.) 26 October 1999 Column 5 lines 9-23, column 8 lines 6-12 Column 12 lines 5-26, Example 4	1-28, 37		
X	US 5872422A (XU et al.) 16 February 1999 Column 8 lines 1-17, Example 4	1-28, 37		
X	US 5726524A (DEBE) 10 March 1998 Column 11 lines 18-35, claim 21, Figure 3	1-28, 37		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex				
* Special categories of cited documents: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top; width: 50%;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top; width: 50%;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 8 June 2000		Date of mailing of the international search report 23 JUN 2000		
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pot@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer ALBERT S. J. YONG  Telephone No: (02) 6283 2160		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU00/00549
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/42620A (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) 1 October 1998 Whole document	1-37
A	US 6062931A (CHUANG et al.) 16 May 2000 Whole document	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/AU00/00549

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Member				
US	5973444	NONE					
US	5872422	NONE					
US	5726524	AU	69539/96	CN	1226337	EP	902958
		WO	9745854				
WO	98/42620	EP	947466	JP	10265208		
US	6062931	NONE					
							END OF ANNEX

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ダイ、リ ー ミン
オーストラリア国 ヴィクトリア、ウィー
ラーズ ヒル、 ジェルズ ロード 237

(72)発明者 ファン、シャオミン
オーストラリア国 ヴィクトリア、クレイ
トン、 ウェリントン ロード 7/126

(72)発明者 ヤン、ヨン、ユアン
中華人民共和国 베이ジン、ザ チャイニ
ーズ アカデミー オブ サイエンス、イ
ンスティテュート オブ フォトグラフィ
ック ケミストリー

(72)発明者 ヘ、フイ、ズウ
中華人民共和国 베이ジン、ザ チャイニ
ーズ アカデミー オブ サイエンス、イ
ンスティテュート オブ フォトグラフィ
ック ケミストリー

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC03 CC06 CC08